

1P078

拡張 π 共役ジアセチレン分子における二光子吸収特性の理論的研究

(産総研関西セ*, 阪大院基礎工**, 阪大院理***)

太田浩二*, 鎌田賢司*, 岸 亮平**, 中野雅由**, 山田 悟***, 山口 兆***

【序】

分子系での二光子吸収特性が、将来的な光材料や光工学分野での応用が期待されることから、実験、理論の両面から研究者の大きい関心を引いている。そのため、大きい二光子吸収能を持つ新規な分子群の開発に多大の努力が払われている。我々はすでに新規なジアセチレン分子群を合成し、それらの化合物が近赤外領域で大きい二光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ (350-850 GM: 1 GM = $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$) を持つことを見出している[1]。その $\sigma^{(2)}$ のピーク値は、同様な分子サイズを持つ化合物では、最大級のものである。さらに、ジアセチレン分子の一つ(MPPBT, Figure 1) の二光子吸収断面積が、入射光波長が一光子吸収帯近傍の 650 nm より短波長側で大きく増大する(最高 2400 GM) ことを見出した[2]。また、その増大の機構を四状態モデルに基づく近二重共鳴モデルで議論した。本研究では、これらの化合物の二光子吸収特性の分子軌道計算を行い、大きい二光子吸収特性をもたらす機構の解明を試みた。

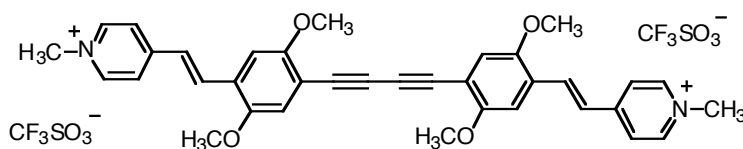


Figure 1. Molecular structure of MPPBT.

【計算手法】

二光子吸収断面積の計算には、Fermi の黄金則から二光子遷移行列要素を計算する方法と第二超分極率の虚部から求める方法を、場合に応じて併用した。計算に必要な励起エネルギー、遷移モーメントなどのパラメータは半経験的方法、ab initio 法など数種の手法を用いて求めた。半経験的方法としては、INDO/S CISD 法を用い、また ab initio 法では、6-31G*基底関数、CIS、RPA、TDDFT 法を用いて Gaussian98 で計算した。

【結果と考察】

PPB を中性分子及び PPBT をジカチオンのモデル化合物として、分子末端への電荷の導入の効果を INDO/S-CISD 法を用いて調べた[3]。その結果、分子両末端に正電荷を導入することで中性分子に比べて、二光子吸収断面積が大きく増大することが分った。この増大は、主として最低一光子許容励起状態($S_1(B_u)$)と最低二光子許容励起状態($S_2(A_g)$)の間の遷移モーメントの増大によるものであることが分った。本研究では遷移モーメントの空間的な寄与を、遷移密度 $\rho(r)$ を用いて表現した。Figure 2 は中性の PPB と対応するジカチオンの PPBT の LUMO と LUMO+1 及びそれらの間の遷移密度分布図 $\rho(r)$ である。遷移モーメントはこの密度 $\rho(r)$ と双極子モーメント演算子 $-er$ の積を全空間で積分して計算される。図からジカチオン分子の方が大きい距離に大きい密度を持つため、その積分からジカチオン分子の励起状態間に大きい遷移モーメントを与える

ことが分る。分子を両末端にあるヘテロ分子環と中心のジフェニルジアセチレンに分割して、それらの間の軌道相互作用を調べた。ジカチオン分子では両末端ジカチオン種の LUMO と中心分子種の HOMO/LUMO の間での軌道相互作用の減少が、励起状態間の遷移モーメントの増大に重要であることが分った。

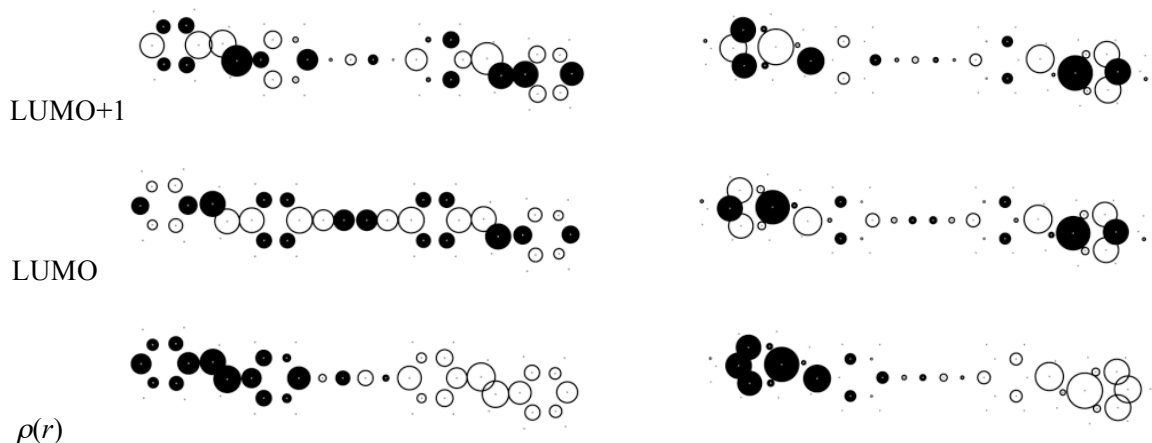


Figure 2. Orbital maps of LUMO+1 and LUMO and transition density distribution map for neutral PPB (left) and dicationic PPBT (right).

MPPBT 分子の短波長領域での二光子吸収断面積の共鳴増大の機構を *ab initio* CIS 法を用いて調べた。最低二光子状態($S_2(A_g)$)以外に、高いエネルギーレベルに最低一光子状態($S_1(B_u)$)との間に大きい遷移モーメントを持つ二光子許容な励起状態($S_n(A_g)$)があることが分った。さらに、この状態のエネルギーレベルが最低一光子励起エネルギーの二倍の励起エネルギー付近にあることがわかり、このエネルギーレベルが近二重共鳴による断面積の増大の原因であることが示唆された。

Table 1 に基底状態($S_0(A_g)$)と最低一光子励起状態($S_1(B_u)$)間の遷移モーメントの実測値と計算値を示す。いずれの手法を用いても、計算値は実測値をよく再現しているということが出来る。当日は、励起状態間の遷移モーメントの比較を含めた定量的な考察を行う予定である。

Table 1. Observed and calculated transition moments between the ground and first excited states (in Debye).

	Observed [1]	Calculated (ab initio/6-31G*)			Calculated (INDO/S) [3]
		CIS	RPA	TDDFT(B3LYP)	CISD
PPB	13.7	13.38	13.73	14.82	15.03
PPBT	12.8	16.02	16.56	16.37	16.35
MPPB	10.9	13.80	14.15	14.46	
MPPBT	11.1	16.24	16.84	15.76	

【参考文献】

- [1] Y. Iwase, K. Kondo, K. Kamada, K. Ohta, *J. Mater. Chem.* **13**, 1575 (2003).
 [2] K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase, K. Kondo, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 385 (2003).
 [3] R. Kishi, M. Nakano, S. Yamada, K. Kamada, K. Ohta, T. Nitta, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 437 (2004).